

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP 00/03581

JP00/3581

01.06.00

09/762220

4

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月 4日

27 JUL 2000

出願番号

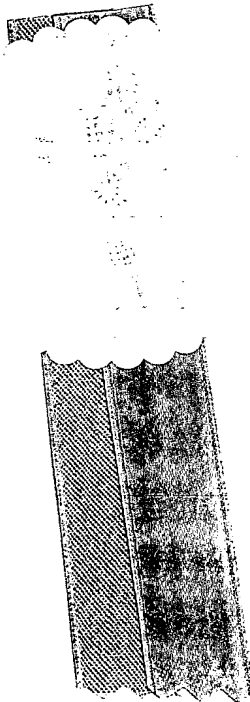
Application Number:

平成11年特許願第158615号

出願人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

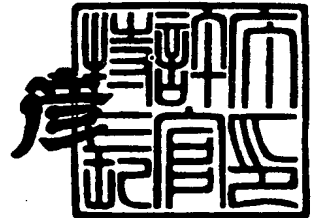


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3052009

【書類名】 特許願

【整理番号】 2015210047

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 武澤 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美藤 靖彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 松田 宏夢

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 豊口 ▲吉▼徳

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

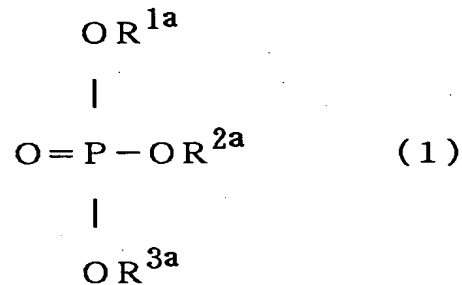
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

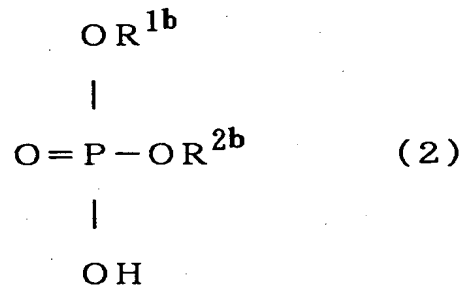
【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

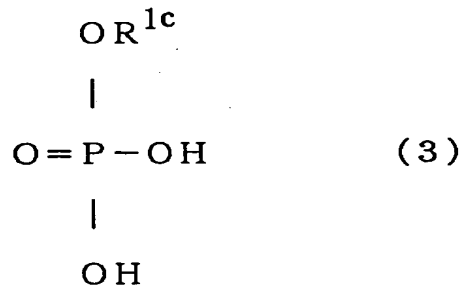
【請求項 1】 充電放電可能な正極と、Li 塩を含有する非水電解液と、充電放電可能な負極とを具備し、正極、非水電解液および負極の少なくとも 1 つが一般式 (1) :



(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} はそれぞれ炭素数 7~12 の脂肪族炭化水素基を表し、これらは互いに異なってもよい) で表されるリン酸エステル、一般式 (2) :



(式中、 R^{1b} および R^{2b} はそれぞれ炭素数 1~12 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに異なってもよい) で表されるリン酸エステルおよび一般式 (3) :



(式中、 R^{1c} は炭素数 1~12 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする非水電

解液二次電池。

【請求項 2】 一般式 (1) で表されるリン酸エステルの置換基 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} から選ばれた 2 つ以上および / または一般式 (2) で表されるリン酸エステルの置換基 R^{1b} および R^{2b} が、互いに同一であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 リン酸エステルが、置換数の異なる 2 種以上のリン酸エステルの混合物であって、混合物中の各リン酸エステルの置換基の炭素数が同一のものを用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 リン酸エステルが、置換数の異なる 2 種以上のリン酸エステルの混合物であって、混合物中の各置換数のリン酸エステルの体積比率が 30% 以上のものを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 リン酸エステルが、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェートおよびジドデシルホスフェートから選ばれた少なくとも 1 種を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 リン酸エステルの非水電解液中での重量比率が 0.1 ~ 20 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 充電放電可能な正極が、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ および $LiFeO_2$ から選ばれた活物質の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 充電放電可能な負極が、炭素と、金属 Li と、 Sn 、 Si 、 Al および In から選ばれた少なくとも 1 種を含む Li 系合金ならびに Li 系化

合物とからなる群より選ばれた活物質の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 正極活物質および／または負極活物質にリン酸エステルの少なくとも 1 種を添加する工程または正極活物質および／または負極活物質をあらかじめリン酸エステルの少なくとも 1 種を含む溶液に浸漬する工程を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 10】 正極活物質と導電剤と結着剤とを含有する正極合剤および／または負極活物質と導電剤と結着剤とを含有する負極合剤に、リン酸エステルの少なくとも 1 種を添加する工程を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 11】 集電板に正極活物質と導電剤と結着剤とを含有する正極合剤を塗布した正極板および／または集電板に負極活物質と導電剤と結着剤とを含有する負極合剤を塗布した負極板を、リン酸エステルの少なくとも 1 種またはリン酸エステルの少なくとも 1 種を含む溶液に浸漬する工程を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高エネルギー密度の非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム (Li) やナトリウム (Na) などのアルカリ金属を負極に用いた非水電解液二次電池は、起電力が高く、従来のニッカド蓄電池や鉛蓄電池に比べて高エネルギー密度になることが期待され、特に Li を負極に用いた非水電解液二次電池について多くの研究がなされている。しかし、金属状のアルカリ金属を負極に用いると、充電時にデンドライトが発生し、短絡を起こし易く、信頼性の低い電池となる。

【0003】

そこで、Liとアルミニウム(Al)や鉛(Pb)との合金を負極に用いることが検討されている。これらの合金を負極に用いると、充電でLiが負極の合金中に吸蔵されるため、デンドライトが発生せず、信頼性の高い電池となる。しかし、これらの合金の放電電位は、金属Liに比べ、約0.5V貴であるため、電池の電圧も0.5V低下し、電池のエネルギー密度も低下する。

【0004】

一方、黒鉛などの炭素(C)とLiとの層間化合物を負極活物質とする研究もなされており、これを用いた電池が、リチウムイオン二次電池の商品名で実用化されている。前記層間化合物を用いた負極においても、充電でLiがCの層間に入るため、デンドライトは発生しない。さらに、この負極は、その放電電位が金属Liに比べて約0.1V貴なだけであり、電池の電圧の低下が小さくなるため、より好ましい負極といえる。しかし、充電でCの層間には入れるLiの量は、黒鉛の場合、理論上、最高でもC₆Liを形成し得る量までであり、そのときの電気容量は372Ah/kgである。そこで、黒鉛よりも結晶性の低い炭素を用いた前記理論値を越える高容量を与え得る材料や、種々の合金や金属酸化物などが次々と提案されている。

【0005】

また、非水電解液二次電池の高容量化を代表とする高性能化に伴い、主に非水電解液二次電池の難燃性を上げ、信頼性を向上させる目的で、電解液にリン酸エステルを添加する技術が提案されている(例えば、特開平4-184870号、特開平8-111238号、特開平9-180721号および特開平10-55819号公報)。具体的には、置換基の炭素数が4以下のトリ置換リン酸エステルを多量に電解液に含有させた非水電解液二次電池などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

黒鉛などの炭素材料を上回る高容量な負極用材料の出現は、放電容量の大きな非水電解液二次電池を実現させたが、その結果、電極は単位重量もしくは単位体積あたりに多くの電気量を蓄えられるため、充放電サイクルの進行に伴って、負極あるいは正極上で非水電解液が分解し、放電容量が次第に低下するという問題

が生じている。また、電池を充電状態で保存する場合、電池が高電圧であるため、高温では負極あるいは正極上での非水電解液の分解反応が起こる。さらに非水電解液自体の熱的反応に伴う劣化も起こり、電池の特性が低下するという問題がある。

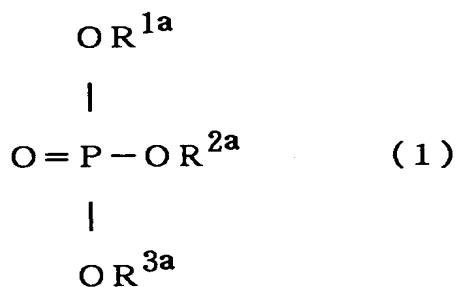
【0007】

本発明は、非水電解液と負極あるいは正極との反応を抑制することにより、また、非水電解液の熱的反応に伴う劣化を抑えることにより、充放電サイクルに伴う放電容量の低下や高温での保存による特性の低下を抑えた非水電解液二次電池ならびにその製造方法を提供することを目的とする。

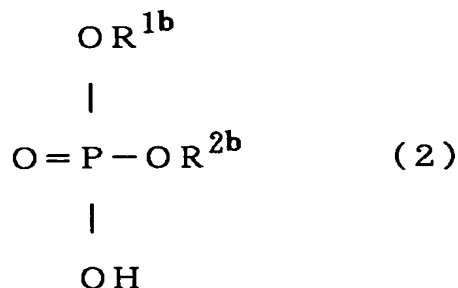
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、充電放電可能な正極と、Li塩を含有する非水電解液と、充電放電可能な負極とを具備し、正極、非水電解液および負極の少なくとも1つが一般式(1)：

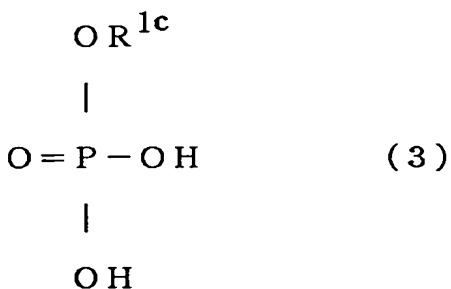


(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} はそれぞれ炭素数7~12の脂肪族炭化水素基を表し、これらは互いに異なってもよい)で表されるリン酸エステル、一般式(2)：



(式中、 R^{1b} および R^{2b} はそれぞれ炭素数1~12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに異なってもよい)で表されるリン酸

エステルおよび一般式 (3) :



(式中、 R^{1c} は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルの少なくとも1種を含むことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。なお、一般式(1)で表されるリン酸エステルの置換基 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} から選ばれた2つ以上および/または一般式(2)で表されるリン酸エステルの置換基 R^{1b} および R^{2b} は、互いに同一であることが好ましい。

【0009】

また、置換数の異なる2種以上のリン酸エステルの混合物を用いる場合には、混合物中の各リン酸エステルの置換基の炭素数が同一のものを用いることが好ましく、混合物中の各置換数のリン酸エステルの体積比率が30%以上であることがさらに好ましい。

【0010】

また、リン酸エステルの非水電解液中での重量比率は、0.1~20重量%であることが好ましく、充電放電可能な正極は、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 および LiFeO_2 から選ばれた活物質の少なくとも1種を含むことが好ましい。充電放電可能な負極は、炭素と、金属 Li と、 Sn 、 Si 、 Al および In から選ばれた少なくとも1種を含む Li 系合金ならびに Li 系化合物とからなる群より選ばれた活物質の少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0011】

また、本発明は、正極活物質および/または負極活物質に一般式(1)~(3)で表されるリン酸エステルの少なくとも1種を添加する工程または正極活物質および/または負極活物質をあらかじめ前記リン酸エステルの少なくとも1種を含む溶液に浸漬する工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方

法、正極活物質と導電剤と結着剤とを含有する正極合剤および／または負極活物質と導電剤と結着剤とを含有する負極合剤に、前記リン酸エステルの少なくとも1種を添加する工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法および集電板に正極活物質と導電剤と結着剤とを含有する正極合剤を塗布した正極板および／または集電板に負極活物質と導電剤と結着剤とを含有する負極合剤を塗布した負極板を、前記リン酸エステルの少なくとも1種または前記リン酸エステルの少なくとも1種を含む溶液に浸漬する工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法に関する。

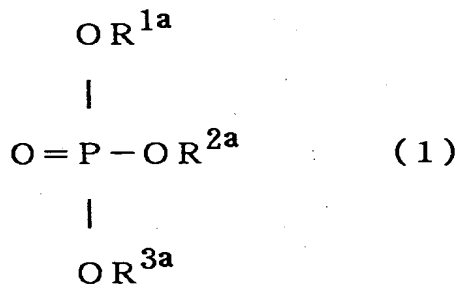
【0012】

【発明の実施の形態】

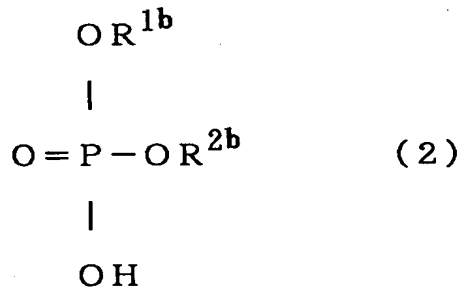
本発明の非水電解液二次電池は、充電放電可能な正極と、Li塩を含有する非水電解液と、充電放電可能な負極とを具備し、正極、非水電解液および負極の少なくとも1つが特定のリン酸エステルを含むことを特徴とするものである。

【0013】

前記リン酸エステルとしては、一般式(1)：

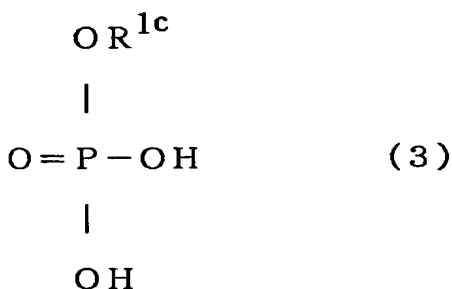


(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} はそれぞれ炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を表し、これらは互いに異なってもよい)で表されるリン酸エステル、一般式(2)：



(式中、 R^{1b} および R^{2b} はそれぞれ炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳

香族炭化水素基を表し、これらは互いに異なっていてもよい) で表されるリン酸エステルおよび一般式 (3) :



(式中、 R^{1c} は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルの少なくとも1種が用いられる。

【0014】

一般式 (1) の $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{3a}$ で表される炭素数7~12の脂肪族炭化水素基としては、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖脂肪族炭化水素基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などの分岐構造を有する脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基などがあげられる。中でも直鎖脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステルが好ましい。 R^{1a} 、 R^{2a} および R^{3a} から選ばれた2つ以上は、互いに同一であることが好ましく、3つとも同一であることがさらに好ましい。

【0015】

一般式 (1) で表されるリン酸エステルの好ましい具体例としては、例えばトリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

一般式 (2) の $\text{R}^{1b} \sim \text{R}^{2b}$ で表される炭素数1~12の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖脂肪族炭化水素基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などの分岐構造を有する脂肪族炭化水素基、脂

環式脂肪族炭化水素基などがあげられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基などがあげられる。これらのうちでは、炭素数 4 ~ 1 2 のものが好ましく、 R^{1b} および R^{2b} が互いに同一であることがさらに好ましい。

【 0 0 1 7 】

一般式 (2) で表されるリン酸エステルの具体例としては、例えばジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、ジフェニルホスフェート、メチルヘキシルホスフェート、エチルヘキシルホスフェート、プロピルヘキシルホスフェート、ブチルヘキシルホスフェート、ペンチルヘキシルホスフェート、ヘプチルヘキシルホスフェート、オクチルヘキシルホスフェート、ノニルヘキシルホスフェート、デシルヘキシルホスフェート、ウンデシルヘキシルホスフェート、ドデシルヘキシルホスフェート、フェニルヘキシルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、イソプロピルヘキシルホスフェートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、ペンチルヘキシルホスフェート、ヘプチルヘキシルホスフェート、オクチルヘキシルホスフェート、ノニルヘキシルホスフェート、デシルヘキシルホスフェート、ウンデシルヘキシルホスフェート、ドデシルヘキシルホスフェートが好ましく、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェートが特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

一般式 (3) の R^{1c} で表される炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基としては、例えば一般式 (2) の R^{1b} ~ R^{2b} の例として示したもの

と同一のものがあげられ、炭素数が4～12のものが好ましい。

【0019】

一般式(3)で表されるリン酸エステルの具体例としては、例えばモノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノプロピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェートなどがあげられる。こられは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェートがさらに好ましい。

【0020】

一般式(1)～(3)で表されるリン酸エステルの中では、置換数の少ないものがより好ましく、また、置換数の同じものを単独で用いるよりも、置換数の異なる2種以上のリン酸エステルの混合物を用いる方が好ましい。従って、一般式(3)で表されるモノ置換リン酸エステルと一般式(2)で表されるジ置換リン酸エステルの混合物を用いることが最も好ましい。この場合、混合物中の各リン酸エステルの置換基の炭素数、さらには置換基の種類が同一であることが好ましい。また、混合物中の各置換数のリン酸エステルの体積比率が30%以上であることがさらに好ましく、同一であることが特に好ましい。

【0021】

リン酸エステルの非水電解液中での重量比率としては、0.1～20重量%、さらには0.5～5重量%であることが好ましい。前記重量比率が0.1重量%未満になると、負極あるいは正極上での非水電解液の分解や非水電解液自体の熱的反応に伴う劣化を抑制する効果が十分に得られず、20重量%を越えると、非水電解液のイオン導電性などが損なわれやすい。

【0022】

Li 塩を含有する非水電解液は、Li 塩と溶媒とからなる。溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、ジオキソラン、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサソリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でもエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートを単独でまたは組み合わせ使用することが好ましい。

【0023】

非水電解液に含有されるLi 塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムが有用である。なお、Li 塩の他、ナトリウム含有塩、マグネシウム含有塩、アルミニウム含有塩、カリウム含有塩、ルビジウム含有塩、カルシウム含有塩なども用いることができる。

【0024】

本発明に係る充電放電可能な正極としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 および LiFeO_2 から選ばれた少なくとも1種を活物質として含むものが好ましく用いられる。これら活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。正極としては、例えば活物質、導電剤および結着剤からなる正極合剤を集電板に塗布して得られる正極板などが用いられる。

【0025】

本発明に係る充電放電可能な負極としては、炭素と、金属Liと、Sn、Si、AlおよびInから選ばれた少なくとも1種を含むLi系合金ならびにLi系

化合物とからなる群より選ばれた少なくとも1種を活物質として含むものが好ましく用いられる。これら活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、Li系合金としては、例えばリチウム-スズ合金、リチウム-ケイ素合金が、Li系化合物としては、例えばリチウム-スズ酸化物、リチウム-ケイ素酸化物があげられる。負極としては、例えば活物質、導電剤および結着剤からなる負極合剤を集電板に塗布して得られる負極板などが用いられる。

【0026】

正極合剤や負極合剤に用いられる導電剤としては、電池性能に悪影響を与えない電子導電性の材料を特に限定なく用いることができる。例えば黒鉛、低結晶性炭素、B、P、N、S、H、Fなどの他元素が含まれた炭素材料などを用いることができる。

【0027】

また、結着剤としては、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニルアルコール、澱粉、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン-ブタジエン共重合体）、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン共重合体）、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンゴムなどが好ましい。

【0028】

正極に用いられる集電板としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよびこれらの合金などを用いることができ、その形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網などが好ましい。特に、アルミニウム箔が正極用の集電板として好適である。

【0029】

一方、負極に用いられる集電板としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよびこれらの合金などを用いることができ、その形態としては、正極と同様のものが好ましい。特に、銅箔が負極用の集電板として好適である。

【0030】

正極や負極にリン酸エステルを含ませる方法としては、以下の方法1～3が好ましい。

【0031】

方法1は、活物質にリン酸エステルを添加するまたは活物質をあらかじめリン酸エステルを含む溶液に浸漬する方法である。なお、前者よりも後者の方が、均一にリン酸エステルを活物質に混合させることができる点で有利である。活物質にリン酸エステルを添加する場合には、活物質100重量部に対してリン酸エステル0.01～10重量部、さらには0.1～1.0重量部を添加してよく混合することが好ましい。また、活物質をあらかじめリン酸エステルを含む溶液に浸漬する場合には、溶液中でのリン酸エステルの重量比率は、0.1～20重量%、さらには0.5～10重量%であることが好ましい。リン酸エステルを溶かす溶媒には、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどが用いられる。活物質100重量部を浸漬するのに用いる溶液の適正量は、100～500重量部であり、適正な浸漬時間は、1分間～12時間である。浸漬後の活物質は乾燥させてから用いられる。

【0032】

方法2は、正極活物質、導電剤および結着剤を含有する正極合剤や負極活物質、導電剤および結着剤を含有する負極合剤に、リン酸エステルを添加する方法である。この方法では、合剤を製造するときに、リン酸エステルが他の原料と一緒に混合される。このとき混合しやすいように、N-メチルピロリドンなどの溶剤を適当量配合物に添加し、混合後に乾燥させてもよい。合剤中でのリン酸エステルの重量比率は、0.1～20重量%、さらには0.5～10重量%が好ましい。

【0033】

方法3は、集電板に正極合剤を塗布した正極板や集電板に負極合剤を塗布した負極板を、リン酸エステルまたはリン酸エステルを含む溶液に浸漬する方法である。極板をリン酸エステルに浸漬する場合には、1～60秒間浸漬させることが好ましい。また、リン酸エステルを含む溶液に浸漬する場合には、前記活物質を浸漬する際に用いられる溶液と同じものが用いられ、適正な浸漬時間は、1分間～12時間である。浸漬後の極板は乾燥させてから用いられる。

【0034】

図1は、本発明の非水電解液二次電池の一例である円筒型非水電解液二次電池の縦断面概略図である。この電池は、スポット溶接にて取り付けられた芯材と同材質の正極リード板4を有する正極板1と、スポット溶接にて取り付けられた芯材と同材質の負極リード板5を有する負極板2と、両極板間に備えられた両極板より幅の広い帯状の微多孔性ポリプロピレン製セパレータ3とからなる全体が渦巻状に巻回された電極体、その上下それぞれに配されたポリプロピレン製の絶縁板6、7および電極体挿入後に上部に段部が形成された電槽8から構成されている。電池は、電槽8中に非水電解液を注入し、電池ケースの上方を開放した状態で1サイクル充放電を行い、反応生成ガスを放出させた後に正極端子10を有する封口板9で密閉される。

【0035】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】

まず、以下の実施例および比較例で製造した電池の評価方法について示す。

(充放電サイクル試験)

各実施例および比較例で得られた電池を、20℃で50mAの定電流で4.2ボルトまで充電し、3ボルトまで放電する充放電サイクルを繰り返し、1サイクル目と100サイクル目の放電容量を測定した。測定値から式：

100サイクル目容量維持率(%)

$$= 100 \times (100 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量})$$

に従って100サイクル目の容量維持率を求めた。

【0037】

(高温保存試験)

各実施例および比較例で得られた電池を、20℃で50mAの定電流で4.2ボルトまで充電し、3ボルトまで放電する充放電サイクルを10サイクル行い、11回目の充電が終わった後、電池を85℃で1週間保存した。次に、保存後の電池を20℃に戻し、3Vまで放電したときの放電容量(11サイクル目の放電容量)を測定し、さらに電池を4.2Vまで充電した後、3Vまで放電したときの放電容量(12サイクル目の放電容量)を測定した。測定値から式：

高温保存後の容量維持率(%) =

$$100 \times (11 \text{ サイクル目の放電容量} / 10 \text{ サイクル目の放電容量})$$

に従って高温保存後の容量維持率を、また、式：

容量回復率(%) =

$$100 \times (12 \text{ サイクル目の放電容量} / 10 \text{ サイクル目の放電容量})$$

に従って容量回復率を求めた。

【0038】

〈実施例1～6〉

負極活物質である炭素粉末100gと結着剤であるスチレン-ブタジエンゴム5gを混合し、さらに石油系溶剤を加え、十分に攪拌してペースト状にし、これを銅の芯材に塗布後、120℃で乾燥し、圧延、切断して炭素粉末2.5gを含有する負極板を得た。なお、この炭素粉末の放電容量は1gあたり350mAhである。

【0039】

次に、正極活物質である LiCoO_2 を炭酸リチウムと炭酸コバルトとを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。これを100メッシュ以下に分級したものを100g、導電剤である炭素粉末を5gおよび結着剤であるポリ4フッ化エチレン8gを混合し、さらに石油系溶剤を加え、十分に攪拌してペースト状にし、これをチタンの芯材に塗布後、乾燥し、圧延、切断して正極活物質を5g含有する正極板を得た。

【0040】

さらに、体積比率の等しいエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合液に1モル/1となるように過塩素酸リチウムを溶解させ、これに表1に示したトリ置換リン酸エステルを添加し、十分に攪拌して、トリ置換リン酸エステルの重量比率が3重量%の各種非水電解液を得た。

【0041】

前記負極板、正極板および各種非水電解液を用いて、図1に示す円筒型の非水電解液二次電池を作組み立てた。非水電解液は2.6ml注入した。

【0042】

各電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

実施例 番号	リン酸エステル の種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の 容量維持率(%)	容量回復率 (%)
1	トリヘプチルホスフェート	81	84	83
2	トリオクチルホスフェート	82	85	84
3	トリノニルホスフェート	80	84	83
4	トリデシルホスフェート	81	83	83
5	トリウンデシルホスフェート	81	84	83
6	トリドシルホスフェート	80	83	84
比較例1	—	51	60	65

【0044】

〈比較例1〉

非水電解液にトリ置換リン酸エステルを添加しないこと以外は、実施例1と同様の操作を行って電池を組み立てた。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表1にあわせて示す。

【0045】

表1は、3つの置換基がすべて同一であるトリ置換リン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が、非水電解液にリン酸エステルを添加しなかった電池に比べて飛躍的に向上することを示しており、リン酸エステルに容量の低下を抑制する効果があることがわかる。これは、非水電解液中のリン酸エステルが、正極および

負極表面に吸着し、非水電解液と充電状態の正極および負極との反応を抑制したため、また、該リン酸エステルを添加したことにより非水電解液の電気化学的な安定性が向上したためと考えられる。また、炭素数 7~12 の範囲では、置換基の種類によらず、同程度の結果が得られている。

【0046】

一方、トリ置換リン酸エステルとして、2つの置換基のみが同一であるもの、3つの置換基が互いに異なるものを用いて実施例 1 と同様の操作を行い、電池を組み立てて評価したところ、比較例 1 に比べると飛躍的に優れた結果を示した。また、分枝構造を有する脂肪族炭化水素基や不飽和脂肪族炭化水素基を有するものを用いた場合にも同様の傾向がみられた。

【0047】

〈実施例 7~19〉

非水電解液にトリ置換リン酸エステルを添加する代わりに、表 2 に示す 2つの置換基が同一であるジ置換リン酸エステルを加えたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 2 に示す。

【0048】

【表 2】

実施例 番号	リン酸エステルの種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
7	ジメチルホスフェート	74	85	85
8	ジエチルホスフェート	76	84	83
9	ジプロピルホスフェート	78	84	87
10	ジブチルホスフェート	79	84	89
11	ジペンチルホスフェート	81	85	88
12	ジヘキシルホスフェート	84	88	91
13	ジヘプチルホスフェート	73	89	91
14	ジオクチルホスフェート	83	89	90
15	ジノニルホスフェート	82	89	91
16	ジデシルホスフェート	83	88	92
17	ジウンデシルホスフェート	83	89	92
18	ジドデシルホスフェート	83	87	91
19	ジフェニルホスフェート	83	82	87
比較例 1	—	51	60	65

【0049】

《実施例 20～31》

非水電解液にトリ置換リン酸エステルを添加する代わりに、表 3 に示す 2 つの置換基が互いに異なるジ置換リン酸エステル（ここでは、1 つの置換基はヘキシル基に固定した。）を加えたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 3 に示す。

【0050】

【表 3】

実施例 番号	リン酸エステル の種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
20	メチルヘキシルホスフェート	73	83	87
21	エチルヘキシルホスフェート	72	83	86
22	プロピルヘキシルホスフェート	77	85	87
23	ブチルヘキシルホスフェート	79	86	87
24	ペンチルヘキシルホスフェート	78	86	89
25	ヘプチルヘキシルホスフェート	79	89	91
26	オクチルヘキシルホスフェート	79	88	90
27	ノニルヘキシルホスフェート	79	87	91
28	デシルヘキシルホスフェート	78	87	92
29	ウンデシルヘキシルホスフェート	78	85	90
30	ドデシルヘキシルホスフェート	77	87	91
31	フェニルヘキシルホスフェート	77	84	88
比較例1	—	51	60	65

【0051】

表 2、3 は、ジ置換リン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、100 サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が、非水電解液にリン酸エステルを添加しなかった比較例 1 に係る電池に比べて飛躍的に向上することを示しており、ジ置換リン酸エステルにも容量の低下を抑制する効果があることがわかる。中でも置換基の炭素数が 4～10 のものを用いた場合が特に優れている。また、ジ置換リン酸エステルを用いた場合の方が、トリ置換リン酸エステルを用いた場合より優れている。また、置換基が互いに異なるジ置換リン酸エステルを用いた電池よりも、置換基が同一であるジ置換リン酸エステルを用いた電池の方が、より優れた 100 サイクル目容量維持率を示した。

【0052】

一方、ジ置換リン酸エステルとして、ヘキシル基を有さず、かつ、2つの置換基が互いに異なるものや分枝構造を有する脂肪族炭化水素基や不飽和脂肪族炭化水素基を有するものを用いて前記各実施例と同様の操作を行い、電池を組み立てて評価したところ、比較例1に比べると飛躍的に優れた結果を示した。

【0053】

《実施例32～44》

非水電解液にトリ置換リン酸エステルを添加する代わりに、表4に示すモノ置換リン酸エステルを加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

実施例番号	リン酸エステルの種類	100サイクル目容量維持率(%)	高温保存後の容量維持率(%)	容量回復率(%)
32	モノメチルホスフェート	75	85	89
33	モノエチルホスフェート	74	85	88
34	モノプロピルホスフェート	79	88	89
35	モノブチルホスフェート	81	87	89
36	モノペンチルホスフェート	82	87	91
37	モノヘキシルホスフェート	87	89	93
38	モノヘプチルホスフェート	83	88	93
39	モノオクチルホスフェート	84	88	92
40	モノニルホスフェート	84	88	93
41	モノデシルホスフェート	84	86	93
42	モノウンデシルホスフェート	84	85	92
43	モドデシルホスフェート	85	87	92
44	モノフェニルホスフェート	81	81	85
比較例1	—	51	60	65

【0055】

表4は、モノ置換リン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が、非水電解液にリン酸エステルを添加しなかった比較例1に係る電池に比べて飛躍的に向上することを示しており、モノ置換リン酸エステルにも容量の低下を抑制する効果があることがわかる。中でも置換基の炭素数が4～10のものを用いた場合が特に優れている。また、モノ置換リン酸エステルを用いた場合の方が、トリ置換リン酸

エステルを用いた場合よりも優れ、さらにジ置換リン酸エステルを用いた場合よりも優れている。

【0056】

一方、モノ置換リン酸エステルとして、分枝構造を有する脂肪族炭化水素基や不飽和脂肪族炭化水素基を有するものを用いて前記各実施例と同様の操作を行い、電池を組み立てて評価したところ、比較例1に比べると飛躍的に優れた結果を示した。

【0057】

《実施例45～57》

非水電解液にトリ置換リン酸エステルを添加する代わりに、表5に示す体積比率が等しいモノ置換リン酸エステルとジ置換リン酸エステルとの混合物を加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

実施例番号	リン酸エステルの種類	100サイクル目容量維持率(%)	高温保存後の容量維持率(%)	容量回復率(%)
45	モノメチルホスフェート/ジメチルホスフェート	80	89	94
46	モノエチルホスフェート/ジエチルホスフェート	82	89	93
47	モノプロピルホスフェート/ジプロピルホスフェート	85	91	94
48	モノブチルホスフェート/ジブチルホスフェート	87	91	94
49	モノペンチルホスフェート/ジペンチルホスフェート	89	91	96
50	モノヘキシルホスフェート/ジヘキシルホスフェート	90	95	98
51	モノヘプチルホスフェート/ジヘプチルホスフェート	90	93	96
52	モノオクチルホスフェート/ジオクチルホスフェート	90	93	96
53	モノニルホスフェート/ジニルホスフェート	90	92	95
54	モノデシルホスフェート/ジデシルホスフェート	89	94	95
55	モノウンデシルホスフェート/ジウンデシルホスフェート	88	93	95
56	モノドデシルホスフェート/ジドデシルホスフェート	89	93	96
57	モノフェニルホスフェート/ジフェニルホスフェート	87	88	91
比較例1	—	51	60	65

【0059】

表5は、体積比率が等しいモノ置換リン酸エステルとジ置換リン酸エステルとの混合物を非水電解液に添加した電池は、100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が、非水電解液にリン酸エステルを添加しなかった比較例1に係る電池に比べて飛躍的に向上することを示しており、等比混

合物にも容量の低下を抑制する効果があることがわかる。中でも置換基の炭素数が4～10のものを用いた場合が特に優れている。また、モノ置換リン酸エステルまたはジ置換リン酸エステルを単独で用いた場合よりも優れた結果が得られている。

【0060】

なお、ここでは、全てのリン酸エステルの置換基が同一である混合物を用いたが、他のリン酸エステルの混合物を用いた場合についても、前記各実施例と同様の操作を行い、電池を組み立てて評価したところ、1種を単独で用いた場合よりも優れた結果が得られ、置換基の炭素数が4～10のものを用いた場合に特に優れた結果が得られた。置換数の異なる3種のリン酸エステルの混合物を用いた場合にも同様の傾向が見られた。

【0061】

《実施例58～65》

非水電解液中でのモノヘキシルホスフェートの重量比率を0.01～30重量%にしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表6に示す。

【0062】

【表6】

実施例 番号	モノヘキシルホスフェートの 重量比率(重量%)	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
58	0.01	52	60	64
59	0.1	75	80	89
60	0.5	88	87	90
61	1	89	87	91
62	5	91	90	94
63	10	88	91	93
64	20	87	90	93
65	30	55	60	67
比較例1	—	51	60	65

【0063】

表6は、非水電解液中でのモノヘキシルホスフェートの重量比率が0.1～20重量%のときに、100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が高いことを示している。これは、重量比率が0.1重量%より低

くなると、非水電解液と充電状態の正極および負極との反応を抑制する効果および非水電解液の電気化学的安定性を向上させる効果が小さくなり、重量比率が20重量%よりも多くなると、非水電解液のイオン導電性などが損なわれるためと考えられる。

【0064】

《実施例66～73》

モノヘキシルホスフェートを添加する代わりに、体積比率が等しいモノヘキシルホスフェートとジヘキシルホスフェートとの混合物を加え、実施例58～65と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表7に示す。

【0065】

【表7】

実施例番号	モノヘキシルホスフェート/ ジヘキシルホスフェートの重量比率(重量%)	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の 容量維持率(%)	容量回復率 (%)
66	0.01	50	60	65
67	0.1	90	92	91
68	0.5	92	93	91
69	1	95	95	95
70	5	95	97	98
71	10	95	96	97
72	20	94	96	97
73	30	53	62	66
比較例1	—	51	60	65

【0066】

表7は、体積比率が等しいモノヘキシルホスフェートとジヘキシルホスフェートとの混合物を用いた場合にも、その非水電解液中での重量比率が0.1～20重量%のときに、100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が高いことを示している。また、各評価結果は、モノヘキシルホスフェートを単独で用いた場合よりも優れている。

【0067】

《実施例74》

実施例1で用いた正極活物質100gにモノオクチルホスフェート0.5gを

加え、混合機で10分間混合後、110℃で1時間乾燥した。次に、この混合物100gに、導電剤として炭素粉末4g、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4gおよび溶剤としてN-メチルピロリドン30gを加え、混練機で15分間混合して正極合剤ペーストを得た。この正極合剤ペーストをナイフコーターで、アルミ(厚み30ミクロン)の芯材に塗布し、90℃で10分間乾燥後、厚みが100ミクロンになるように5000kgf/cm²の条件で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、正極板を得た。

【0068】

負極活物質である炭素粉末100gと結着剤であるスチレン-ブタジエンゴム5gを混合し、さらに石油系溶剤80gを加え、混練機で15分間攪拌してペースト状にし、これを銅の芯材に塗布後、110℃で10分間乾燥し、圧延し、その後さらに110℃で3時間乾燥し、負極板を得た。なお、この炭素粉末の放電容量は1gあたり350mAhである。

【0069】

体積比率の等しいエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合液に1モル/1となるように六フッ化リン酸リチウムを溶解して非水電解液を得た。

【0070】

前記負極板、正極板および非水電解液を用いて、図1に示す円筒型の非水電解液二次電池を組み立てた。非水電解液は2.6ml注入した。

【0071】

電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0072】

《比較例2》

正極板の製造の際、モノオクチルホスフェート0.5gを用いなかったこと以外は実施例74と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0073】

《実施例75》

実施例1で用いた正極活物質100gを、モノオクチルホスフェートの重量比

率が0.5重量%のn-ヘキサン溶液に加え、5分間攪拌し、その後110℃で1時間乾燥した。該乾燥後の正極活物質100gに、導電剤として炭素粉末4g、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4gおよび溶剤としてN-メチルピロリドン30gを加え、混練機で15分間混合して正極合剤ペーストを得た。この正極合剤ペーストを、ナイフコーターでアルミ(厚み30ミクロン)の芯材に塗布し、90℃で10分間乾燥後、厚みが100ミクロンになるように5000kgf/cm²の条件で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、正極板を得た。該正極板および実施例74で用いた負極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0074】

《実施例76》

実施例1で用いた正極活物質100gに、導電剤として炭素粉末4g、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4g、溶剤としてN-メチルピロリドン30gおよびジヘキシルホスフェート0.5gを加え、混練機で15分間混合して正極合剤ペーストを得た。この正極合剤ペーストを、ナイフコーターを用いてアルミ(厚み30ミクロン)の芯材に塗布し、90℃で10分間乾燥後、正極板の厚みが100ミクロンになるように5000kgf/cm²の条件で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、正極板を得た。該正極板および実施例74で用いた負極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0075】

《実施例77》

比較例2で用いた正極板を、体積比率が等しいモノヘキシルホスフェートとジヘキシルホスフェートとの混合物の重量比率が0.5重量%のn-ヘキサン溶液に5分間浸漬し、その後110℃で3時間乾燥したものおよび実施例74で用いた負極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0076】

《実施例78》

比較例2で用いた正極板を、体積比率が等しいモノヘキシルホスフェートとジヘキシルホスフェートとの混合物に30秒間浸漬し、その後110℃で3時間乾燥したものおよび実施例74で用いた負極板と非水電解液を用いて電池を作製した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0077】

《実施例79》

炭素粉末100gにモノヘプチルホスフェートを0.5g加え、混合機で5分間混合し、その後110℃で1時間乾燥した。乾燥後の粉末100gに、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4gおよび溶剤としてN-メチルピロリドン30gを加え、混練機で15分間混合して負極合剤ペーストを得た。この負極合剤ペーストを、ナイフコーターで銅(厚み16ミクロン)の芯材に塗布し、90℃で10分間乾燥後、厚みが150ミクロンになるように4000kgf/cm²の条件で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、負極板を得た。この負極板および比較例2で用いた正極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0078】

《実施例80》

炭素粉末100gをモノヘプチルホスフェートの重量比率が1.0重量%のn-ヘキサン溶液に加え、5分間攪拌し、その後粉末を110℃で1時間乾燥させたこと以外は、実施例79と同様の操作を行い、電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0079】

《実施例81》

炭素粉末100gに、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4g、溶剤としてN-メチルピロリドン30gおよびジヘキシルホスフェート0.5gを加え、混練機で15分間混合して負極合剤ペーストを得た。この負極合剤ペーストを、ナイフコーターで銅(厚み16ミクロン)の芯材に塗布し、90℃で10分間乾燥後、負極板の厚みが150ミクロンになるように4000kgf/cm²の条件で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、負極板を得た。この負極板および比較例

2で用いた正極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0080】

《実施例82》

実施例74で用いた負極板を、モノヘキシルホスフェートの重量比率が1.0重量%のn-ヘキサン溶液に5分間浸漬し、その後110℃で3時間乾燥したものおよび比較例2で用いた正極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0081】

《実施例83》

実施例74で用いた負極板を、モノヘキシルホスフェートに30秒間浸漬し、その後110℃で3時間乾燥したものおよび比較例2で用いた正極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表8に示す。

【0082】

【表8】

実施例番号	100サイクル目容量維持率(%)	高温保存後の容量維持率(%)	容量回復率(%)
74	80	90	92
75	82	92	96
76	83	93	95
77	85	95	97
78	82	94	95
79	78	92	96
80	80	92	93
81	79	90	91
82	82	92	94
83	80	89	91
比較例2	53	62	66

【0083】

表8は、電池を製造する際に、正極活物質や負極活物質あるいは正極合剤ペーストや負極合剤ペーストに所定のリン酸エステルを添加することにより、また、正極活物質や負極活物質あるいは正極板や負極板をあらかじめ該リン酸エステル

あるいはその溶液に浸漬することにより、電池の100サイクル目容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が高くなることを示している。これは、電極活物質、電極合剤ペーストまたは電極板中に含まれるリン酸エステルが、非水電解液と充電状態の電極との反応を抑制しているためと考えられる。

【0084】

なお、以上の実施例では正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質として炭素粉末を用いたが、特に、これに限定されるものではない。

【0085】

【発明の効果】

本発明によれば、高エネルギー密度で、充放電サイクルに伴う放電容量の低下や高温での保存による特性の低下を抑えた非水電解液二次電池を得ることができ、その工業的意義は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

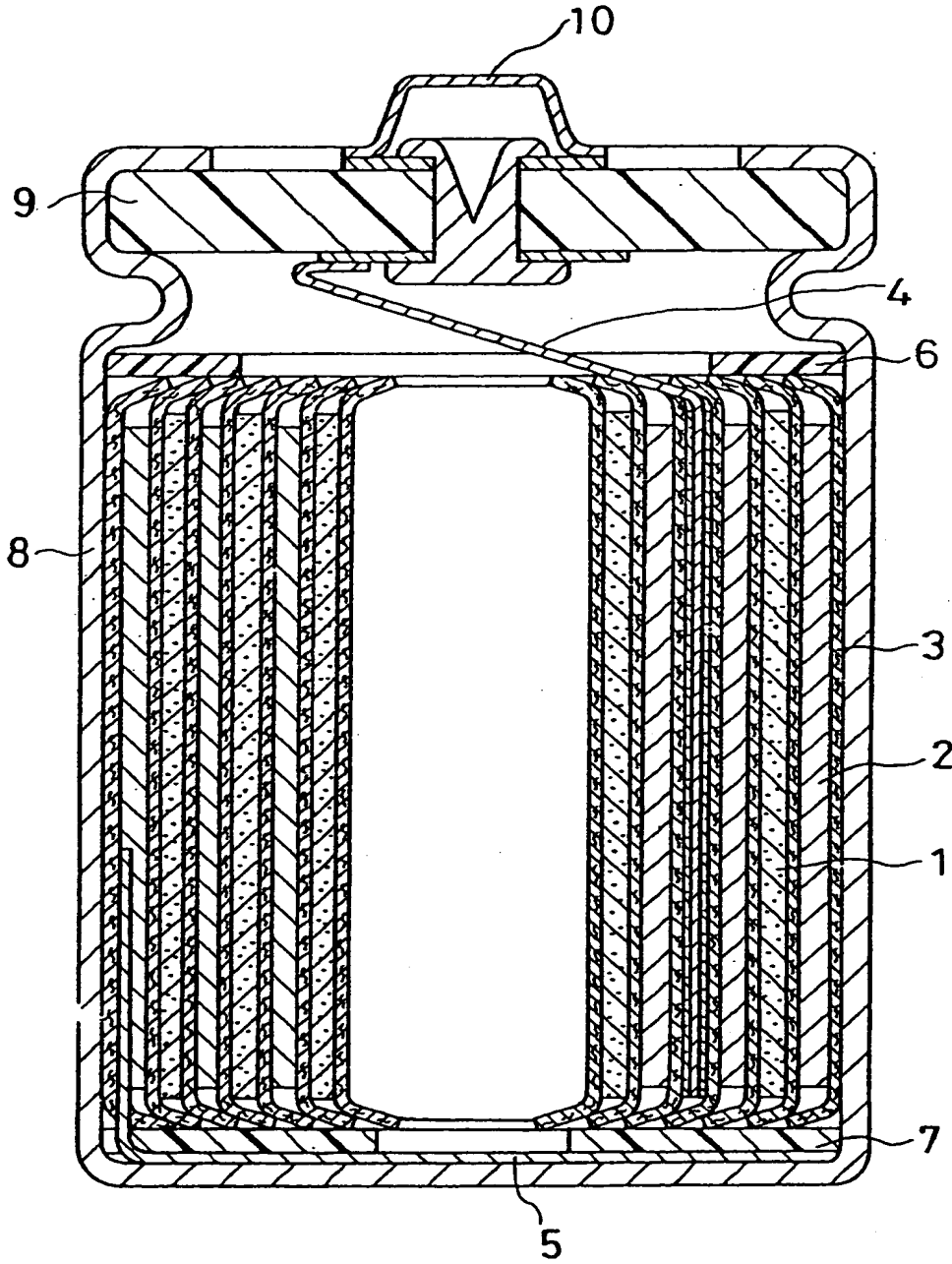
本発明の非水電解液二次電池の一例である円筒型非水電解液二次電池の縦断面概略図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 電槽
- 9 封口板
- 10 正極端子

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解液と負極あるいは正極との副反応を抑制することにより、充放電サイクルに伴う放電容量の低下や高温での保存による特性の低下を抑える。

【解決手段】 充電放電可能な正極および負極と、Li 塩を含有する非水電解液とを具備し、正極、非水電解液および負極の少なくとも1つが炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を有するトリ置換リン酸エステル、炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基有するジ置換リン酸エステルおよび炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を有するモノ置換リン酸エステルの少なくとも1種を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第158615号
受付番号	59900533065
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 6月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成11年 6月 4日

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社